



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 275 391 A1

4(51) A 01 N 47/40

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPA 01 N / 319 706 0

(22) 12.09.88

(44) 24.01.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Otte, Volker, Dipl.-Agr.-Ing.;
Schiewald, Ekkehard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Britz, Peter, Dipl.-Landw.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer.
nat. Dipl.-Chem.; Schulz, Heinz, Prof. Dr. sc. agr. Dipl.-Landw.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Fungizide und bakterizide Mittel

(55) fungizide und bakterizide Mittel, Hilfs- und Trägerstoffe, Wirkstoffe, substituierte Cyanimidodithiocarbonate, Bekämpfung von samen- und bodenbürtigen Krankheitserregern, Saatgutbeize, Lagerhaltung, phytopathogene Pflanzenkrankheiten

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide und bakterizide Mittel. Als Wirkstoffe enthalten die neuen Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen substituierte Cyanimidodithiocarbonate. Die Wirkstoffe eignen sich besonders gut zur Bekämpfung von samen- und bodenbürtigen Krankheitserregern bei der Saatgutbeize, zur Lagerhaltung von Erntegut und zur Bekämpfung phytopathogener Pflanzenkrankheiten an oberirdischen Pflanzenteilen.

Patentanspruch:

Fungizide und bakterizide Mittel zur Bekämpfung von samen- und bodenbürtigen Krankheitserregern bei der Saatgutbeize, bei der Lagerhaltung von Erntegut und zur Bekämpfung phytopathogener Pflanzenkrankheiten an oberirdischen Pflanzenteilen, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



in der

R einen niederen Alkyl-, Alkenylrest oder einen Aralkylrest und

X Halogen

bedeutet, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue fungizide und bakterizide Mittel, die zur Bekämpfung von pflanzenparasitären Pilzen und Bakterien in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen werden speziell gegen *Phytophthora infestans* (Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel) bekanntlich in breitem Umfang Salze der Äthylens-bis-dithiocarbaminsäure, zum Beispiel Maneb (US-PS 2504404), Zineb (US-PS 2457674) sowie Mancozeb (US-PS 2504404; GB-PS 996264) als protektive Wirkstoffe verwendet. Die Nachteile dieser Fungizide bestehen darin, daß sie nicht systemisch wirken, eine geringe Dauerwirkung besitzen und außerdem nicht gut pflanzenverträglich sind. Ihre Wirkung gegenüber *Phytophthora infestans* ist vor allem bei niedrigen Aufwandmengen nicht befriedigend. Darüberhinaus sind sie wegen der Möglichkeit der Bildung des cancerogenen Spaltproduktes Äthylenthioharnstoff aus toxikologischer Sicht nicht unbedenklich.

Weiterhin ist bekannt, daß acylierte 2,6-disubstituierte Anilinderivate, wie zum Beispiel N-(1-Carmethoxymethyl)-N-(methoxyacetyl)-2,6-dimethyl-anilin (Metalaxyl) (DE-PS 2212268, GB-PS 1445387, US-PS 4141989) sehr wirksam gegen *Phytophthora infestans* sind.

Diese Verbindungen sind in ihrer Synthese sehr aufwendig und somit in der Anwendung kostspielig. Außerdem besitzen sie ein hohes Resistenzrisiko, so daß eine alleinige Anwendung kaum in Frage kommt.

Weiterhin können gegen *Phytophthora infestans* anorganische Kupferverbindungen (z. B. Kupferoxychlorid) eingesetzt werden. Ein wesentlicher Nachteil sind hierbei die hohen Aufwandmengen sowie eine schlechte Pflanzenverträglichkeit.

Als Beizmittel werden bekannterweise organische Quecksilberverbindungen, zum Beispiel Phenylquecksilberacetat (DR-PS 515075), eingesetzt. Diese Verbindungen haben ein breites Wirkungsspektrum, besitzen aber eine hohe Warmblüttoxizität sowie ein ungünstiges Rückstandsverhalten im Boden und stellen somit eine hohe Umweltbelastung dar.

Neben dem Einsatz von organischen Quecksilberverbindungen ist die Anwendung von 1,17-Diguanidino-9-azaheptadecanacetat (Guazatine) (GB-PS 1114155) als Beizmittel bekannt. Dieser Wirkstoff ist aber nur durch aufwendige Synthese aus technisch nicht ohne weiteres verfügbaren Rohstoffen darstellbar.

Weiterhin ist bekannt, daß Benzthiazole, wie zum Beispiel 2-(Thiocyanatomethyl-thio)-benzthiazol (TCMTB) als Beizmittel verwendet werden. Der universelle Einsatz dieses Wirkstoffes wird durch seine sehr hohe akute Toxizität begrenzt.

Zur Lagerung von Hackfrüchten werden bekanntermaßen Mittel auf der Basis von Benzimidazol-yl-2-carbaminsäuremethylester (Carbendazim) allein sowie in Kombination mit 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) als bakteriziden Wirkstoff eingesetzt. Nachteil ist hierbei, daß ein vom Kraut auf die Knollen übertragener Befall durch *Phytophthora infestans* nicht bekämpft werden kann. Außerdem neigen Benzimidazole zu einer genetisch fixierten Resistenzbildung.

Die zur Bekämpfung pflanzlicher Bakteriosen ebenfalls verwendeten Mittel auf Basis von Antibiotika (z. B. Chloramphenicol) weisen erhebliche Nachteile wegen oft rascher Resistenzbildung und wegen Verwendung gleicher oder ähnlicher Wirkstoffe in der Humanmedizin auf.

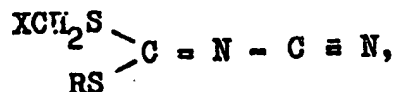
Weiterhin sind aus dem Stand der Technik fungizide und bakterizide Mittel auf Basis unsymmetrisch substituierter Ester der Cyanimidodithiokohlensäure bekannt (DD-PS 241204). Diese Wirkstoffe sind jedoch nur durch aufwendige chemische Synthesen zugänglich und weisen darüber hinaus meist eine geringere bakterizide Wirkung, beispielsweise gegen *Erwinia carotovorum* auf. Gegen samen- und bodenbürtige Schaderreger, beispielsweise *Phoma betae* oder *Rhizoctonia* spp. sind sie wirkungslos.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue breit wirksame mikrobiozide Mittel für den Einsatz im Pflanzenschutz zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue fungizide Mittel auf Basis unsymmetrisch substituierter Cyanimidodithiocarbonate zu entwickeln, die gleichzeitig eine gute bakterizide Wirkung besitzen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R einen niederen Alkyl-, Alkenylrest oder einen Arylrest und

X Halogen

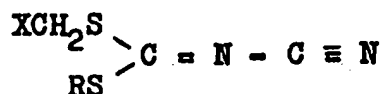
bedeutet, enthalten.

Die neuen Wirkstoffe lassen sich nach literaturbekannten Verfahren durch Alkylierung von Kalium-monoester-Salzen der Cyanimidodithiothiokohlensäure mit Chlorbrommethan (DD-PS 256693) und gegebenenfalls anschließende Umhalogenierung herstellen. Sie eignen sich für einen Einsatz in fungiziden und bakteriziden Mitteln und können im Pflanzenschutz zur Verhinderung von durch Pilze und/oder Bakterien verursachten Pflanzenkrankheiten sowohl an oberirdischen Pflanzenteilen als auch als Beizmittel gegen samen- und bodenbürtige Krankheitserreger angewendet werden. Weiterhin wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mittel in besonders vorteilhafter Weise zum Vorratsschutz in der Lagerhaltung von Hackfrüchten, beispielsweise Kartoffeln, Verwendung finden können, wobei sowohl typische Lagerfäulen als auch Infektionen bekämpft werden können, die bereits im Feldbestand durch Blattbefall, zum Beispiel mit *Phytophthora infestans*, auf die Knollen übertragen werden.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele sollen die fungizide und bakterizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel näher erläutern. In Tabelle 1 sind einige der als Wirkstoffe verwendeten Cyanimidodithiocarbonate zusammengestellt. Die in den Beispielen angegebenen Wirkstoffnummern entsprechen den Angaben in Tabelle I.

Tabelle I: Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



Wirkstoff	R	X	Schmelzpunkt (°C)
1	CH ₃	Cl	58-60
2	C ₂ H ₅	Cl	Öl
3	(CH ₂) ₂ CH ₃	Cl	Öl
4	CH ₂ (CH ₃) ₂	Cl	Öl
5	CH ₂ CH=CH ₂	Cl	Öl
6	CH ₃	J	73-75
7	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	47-50

Beispiel 1

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel im in vitro-Test

Die Testpilze *Botrytis cinerea*, *Alternaria tenuis* und *Fusarium culmorum* wurden auf Agarplatten aufgeimpft, die Wirkstoffkonzentrationen von 0,1%, 0,01 und 0,001% der erfindungsgemäßen Mittel enthielten.

Die Auswertung des Pilzwachstums erfolgte nach 10 Tagen anhand der folgenden Boniturnoten:

1 = keine Wachstumshemmung

2 = schwache Wachstumshemmung

3 = starke Wachstumshemmung

4 = vollständig gehemmtes Wachstum

Die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf o.g. Pilze geht aus Tabelle II hervor.

Tabelle II: Hemmung des Pilzwachstums durch die erfindungsgemäßen Mittel im invitro-Test

Wirkstoff	Konz. (%)	Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Fusarium culmorum
(erfindungsgemäß)				
1	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
2	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
3	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
4	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
5	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
6	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	1
7	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
(bekannt)				
Maneb	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
Zineb	0,1	4	4	4
	0,01	4	1	1
	0,001	1	1	1
Carbendazim	0,1	3	4	4
	0,01	1	4	4
	0,001	1	4	4

Beispiel 2

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Hefen und Bakterien im Flüssigkulturttest

Den erfindungsgemäßen Mitteln wurden in gelöstem Zustand Flüssigkulturen von *Torulopsis* H24 bzw. *Erwinia carotovorum* zugesetzt, wobei Konzentrationen im Medium von 100 bis 1 ppm eingestellt wurden.

Die prozentuale Vermehrungshemmung wurde anhand von photometrischen Messungen bestimmt. In Tabelle III und IV sind die Ergebnisse aus dieser Prüfung dargestellt.

Tabelle III: Prozentuale Vermehrungshemmung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Torulopsis* H24

Wirkstoff	Konz. (ppm)	<i>Torulopsis</i> H24
(erfindungsgemäß)		
1	100	100
	10	—
	1	—
2	100	100
	10	100
	1	100
3	100	100
	10	100
	1	100
4	100	100
	10	100
	1	100
5	100	100
	10	100
	1	100

Fortsetzung der Tabelle III

Wirkstoff	Konz. (ppm)	Torulopsis H24
6	100	100
	10	100
	1	100
7	100	100
	10	100
	1	100
(bekannt)		
Zineb	100	100
	10	13
	1	-

Tabelle IV: Prozentuale Vermehrungshemmung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Erwinia carotovorum*

Wirkstoff	Konz. (ppm)	<i>Erwinia carotovorum</i>
(erfindungsgemäß)		
1	100	100
	10	90
2	100	100
	10	90
3	100	100
	10	50
4	100	100
	10	90
5	100	100
	10	58
7	100	100
	10	100
(bekannt)		
Bronopol	100	100
	10	100
Chlorethiphenicol	100	100
	10	60

Beispiel 3

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Fusarium spec.* auf Kartoffelscheiben

Die erfindungsgemäßen Mittel wurden auf Kartoffelgewebe aufgesprüht. Anschließend erfolgte die Infektion mit *Fusarium spp.*, dem Erreger der Kartoffeltrockenfäule.

Die Auswertung erfolgte nach 5 Tagen anhand des folgenden Boniturechemas:

- 1 = keine Wachstumshemmung
- 2 = mittlere Wachstumshemmung
- 3 = kein Befall – Gewebe gesund

Tabelle V: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Fusarium spp.* an Kartoffelgewebe

Wirkstoff	Konz. (%)	<i>Fusarium spp.</i>
(erfindungsgemäß)		
2	0,5	3
	0,1	3
3	0,5	3
	0,1	3
4	0,5	3
	0,1	2
(bekannt)		
Thiram	0,5	2
	0,1	1
Carbendazim	0,5	3
	0,1	3

Beispiel 4

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel an Kartoffeln unter Schüttlagerbedingungen

Frisch gerodete Kartoffeln wurden mit den erfindungsgemäßen Mitteln im Naßbeizverfahren behandelt. Die Kartoffeln wurden in Netzbeuteln zu je 15 kg im Kartoffelstapel eingelagert. Die Auslagerung erfolgte nach 6 Monaten. Zum Termin der Auslagerung wurde der Anteil Knollen mit Fäulebesatz bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel im Kartoffellager

Wirkstoff	Konz. (g AS/t)	Masseverlust (%)	Fäuleverlust (%)
unbehandelte Kontrolle (erfindungsgemäß)	—	13,3	2,95
4 (bekannt)	120	8,7	0,12
Chloramphenicol + Carbendazim	2,58 115,2	10,0	2,5

Beispiel 5

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans*

Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe behandelt, die 0,1% bzw. 0,01% Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen enthielt, die ihrerseits durch Formulierung in eine mit Wasser emulgierbare bzw. suspendierbare Form gebracht wurden.

Nach dem Antrocknen des Spritzbelags erfolgte die Infektion mit Zoosporen von *Phytophthora infestans*. Die Inkubation der so behandelten Testpflanzen wurde bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 90–100% vorgenommen. 5 Tage nach erfolgter Infektion wurde die Bewertung des Befalls nach folgendem Boniturschema vorgenommen

- 1 = starker Befall durch P.i. 30%
 2 = mittlerer Befall durch P.i. 11–30%
 3 = geringer Befall durch P.i. 1–10%
 4 = kein Befall 0%

Die Ermittlung der Phytotoxizität erfolgt nach folgendem Schema:

- 1 = Pflanze stark geschädigt
 2 = mittlere Schädigung
 3 = geringe Schädigung
 4 = Blatt ohne Schaden

Die Ergebnisse sind in Tabelle VII dargestellt. Die Boniturnote der Phytotoxizität steht in Klammern hinter der Note für die Wirkung.

Tabelle VII: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen *Phytophthora infestans*

Wirkstoff	1000ppm	100ppm
(erfindungsgemäß)		
2	4,0 (3,0)	4,0 (4,0)
3	4,0 (4,0)	2,7 (4,0)
4	3,7 (3,0)	2,7 (4,0)
7	3,0 (4,0)	3,0 (4,0)
(bekannt)		
Zineb	4,0 (4,0)	1,7 (4,0)
Metalaxyl	4,0 (4,0)	4,0 (4,0)
Carbendazim	4,0 (4,0)	1,0 (4,0)

Beispiel 6

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel als Beizmittel gegen samen- und bodenbürtige Krankheitserreger

Monocarpes Zuckerrübensaatgut wurde mit den erfindungsgemäßen Mitteln in Aufwandsmengen von 0,2%, 0,1% und vorzugsweise 0,05% im Tauchbeizverfahren behandelt.

Danach wurde das Saatgut in mit bodenbürtigen Erregern infiziertem Boden ausgelegt. Im Falle der Prüfung gegen samenbürtige Erreger wurde bereits während des Abreifeprozesses infiziertes Saatgut mit den erfindungsgemäßen Mitteln gebeizt und danach ebenfalls in gedämpftem Boden ausgelegt.

Die Ergebnisse aus dieser Prüfung sind in den nachfolgenden Tabellen VIII bis X dargestellt.

Tabelle VIII: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen samenbürtige Krankheitserreger am Beispiel von *Phoma betae*

Wirkstoff	Konz. (%)	gesunde Pflanzen (%)
(erfindungsgemäß)		
5	0,05	81,8
7	0,05	83,3
unbehandelt	—	63,3
(bekannt)		
Phenylquecksilberacetat	18g/100kg	83,3

Tabelle IX: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen bodenbürtige Schaderreger am Beispiel von *Phythium* spp.

Wirkstoff	Konz. (%)	gesunde Pflanzen (%)
(erfindungsgemäß)		
2	0,1	56,6
3	0,1	60,0
unbehandelt	—	28,6
(bekannt)		
Phenylquecksilberacetat	18 g/100 kg	58,3

Tabelle X: Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen bodenbürtige Schaderreger am Beispiel von *Rhizocotonia* spp.

Wirkstoff	Konz. (%)	gesunde Pflanzen (%)
(erfindungsgemäß)		
3	0,2	56,6
4	0,2	60,0
5	0,2	58,3
unbehandelt	—	33,3
(bekannt)		
Phenylquecksilberacetat	18 g/100 kg	60,0



Fungicide and bactericide for phytopathogenic plant parasites - contg. cyan-imido- dithio-carbonate as active ingredient

Patent Assignee: VEB CHEMIEKOMB BITTERFELD

Inventors: BRITZ P; FIESELER C; KOCHMANN W; OTTE V; SCHIEWALD E; SCHULZ H; STEINKE W; WALEK W

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DD 275391	A	19900124	DD 319706	A	19880912	199027	B

Priority Applications (Number Kind Date): DD 319706 A (19880912)

Abstract:

DD 275391 A

A fungicidal and bactericidal agent for the control of seed- and soil-born causes of illness during seed disinfection and on storage of the harvest and to combat phytopathogenic plant illnesses of the plant parts above the earth contains, as active ingredient, a cyanimidodithiocarbonate of formula (I) and conventional auxiliaries and carriers. R = lower alkyl, alkenyl or aralkyl; X = halogen.

USE/ADVANTAGE - The agent can control fungi and bacteria which are parasitic on plants. The agent can be used to combat illness in the plant parts above the soil, or in a mordant with which to disinfect the seeds.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8314598